

Process for generating synthesis gas

Publication number: DE3345064
Publication date: 1985-06-20
Inventor: LANG UDO (DE); SCHRAMM WALTER (DE); KASSIAN ALEXANDER (DE)
Applicant: LINDE AG (DE)
Classification:
- **International:** C01B3/38; C01B3/00; (IPC1-7): C01B3/38
- **European:** C01B3/38; C01B3/38A
Application number: DE19833345064 19831213
Priority number(s): DE19833345064 19831213

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3345064

Synthesis gas is generated by a catalytic autothermal reforming process and by a catalytic endothermal steam reforming process operated in parallel thereto. The amount of heat required for steam reforming is taken at least in part from the product gas of the autothermal reforming process.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

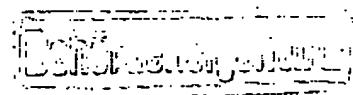
⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3345064 A1

⑯ Int. Cl. 3:
C01B 3/38

⑯ Aktenzeichen: P 33 45 064.1
⑯ Anmeldetag: 13. 12. 83
⑯ Offenlegungstag: 20. 6. 85

⑯ Anmelder:
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑯ Erfinder:
Lang, Udo; Schramm, Walter, 8000 München, DE;
Kassian, Alexander, 8034 Germering, DE



⑯ Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas

Synthesegas wird durch eine katalytische autotherme Reformierung und durch eine parallel betriebene katalytische endotherme Dampfreformierung erzeugt. Die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge wird mindestens teilweise dem Produktgas der autothermen Reformierung entnommen.

1
ORIGINAL INSPECTED

1

5

(H 1425)

H 83/095

Bü/bd

12.12.1983

10

Patentansprüche

15 1. Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen unter erhöhtem Druck durch eine endotherme katalytische Dampfreformierung und eine katalytische autotherme Reformierung, dadurch gekennzeichnet, daß ein erster Strom von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der autothermen Reformierung und ein zweiter Strom von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf der Dampfreformierung unterzogen werden, wobei die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge mindestens teilweise dem Produktgas der autothermen Reformierung entnommen wird.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dampfreformierung in katalysatorgefüllten Rohren, die außen vom Produktgas der autothermen Reformierung umströmt und beheizt werden, erfolgt.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die autotherme Reformierung bei Austrittstemperaturen zwischen 850 und 1400 °C betrieben wird.

- 1 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des die Rohre des Dampfreformers beheizenden Gases unterhalb von 1200 °C liegt.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des aus dem Dampfreformer austretenden Produktgases zwischen 850 und 1200 °C liegt.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Produktgases der autothermen Reformierung durch Zumischung eines kälteren Gases abgesenkt wird, bevor es die Rohre des Dampfreformers beheizt.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas der autothermen Reformierung mit dem Produktgas der Dampfreformierung vermischt wird, bevor es die Rohre des Dampfreformers beheizt.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dampfreformierung und die autotherme Reformierung bei im wesentlichen gleichem Druck durchgeführt werden.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck über 25 bar, vorzugsweise im Bereich zwischen 40 und 150 bar, insbesondere im Bereich zwischen 60 und 100 bar, liegt.

- 1 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas nach der Beheizung der Rohre des Dampfreformers bei einer Temperatur zwischen 400 und 850 °C, insbesondere zwischen 700 und 5 800 °C, aus dem Dampfreformer austritt.
11. Dampfreformer zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Dampfreformer ausgebildet ist als ein im wesentlichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungsleitung für einen zu reformierenden Einsatzstrom, einem den Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohrboden, in dem vom Eintrittsbereich wegführende katalysatorgefüllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöffnungen versehen sind, befestigt sind, ferner mit einer Austrittsöffnung für reformiertes Gas, die in der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuführungsleitung von Produktgas aus einem autothermen Reformer, die im Bereich der Enden der katalysatorgefüllten Rohre angeordnet ist.
12. Dampfreformer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß außerhalb der katalysatorgefüllten Rohre ein 25 Mischraum vorgesehen ist.
13. Dampfreformer nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einem autothermen Reformer in einem gemeinsamen Reaktorbehälter angeordnet ist.
- 30 14. Dampfreformer nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß im Eintrittsbereich des Reaktors ein Brenner vorgesehen ist.

1

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

5

(H 1425)

H 83/095

Bü/bd

12.12.1983

10

Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen unter erhöhtem Druck durch eine endotherme katalytische Dampfreformierung und eine katalytische autotherme Reformierung.

20 Die Bereitstellung von Synthesegas, also eines im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Gases, ist eine Grundvoraussetzung für die Durchführung einer ganzen Reihe wichtiger großtechnischer Synthesen. Beispielsweise werden Synthesegase bei der Herstellung von Ammoniak oder Methanol, bei der Oxsynthese und der Fischer-Tropsch-Synthese benötigt, wobei das rohe Synthesegas im Einzelfall noch so aufbereitet wird, daß es die für die jeweilige Synthese erforderliche Zusammensetzung aufweist. Daneben wird aus Synthesegas auch in großem Umfang Wasserstoff erzeugt, wobei im allgemeinen durch Konvertierung des Kohlenmonoxid-Anteils mit Wasserdampf zunächst der Wasserstoffgehalt des Synthesegases erhöht und dann das konvertierte Gas gereinigt wird.

35

1 Die Zusammensetzung von rohen Synthesegasen hängt sowohl von der Art des Herstellungsverfahrens als auch von der Natur des dabei eingesetzten Einsatzes ab. Ein übliches Verfahren zur Synthesegaserzeugung ist die Dampfreformierung von leichten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise von Methan, Äthan, Propan, Flüssiggas (LPG), leichten Benzinfraktionen bis hin zu Naphtha oder von Erdgas bzw. Erdölbegleitgas, wobei der jeweils verwendete Einsatzstoff mit Wasserdampf vermischt und bei erhöhter Temperatur und 10 bei Drücken zwischen etwa 15 und 30 bar in einem endothermen Prozeß katalytisch umgesetzt werden, wobei die Reaktionswärme durch Beheizung von katalysatorgefüllten Rohren mit einem heißen Rauchgas bereitgestellt wird. Einem solchen Dampfreformer, der häufig auch Primärreformer genannt wird, schließt sich häufig noch eine zweite Reformierungsstufe an, um restlichen, bei der Primärreformierung noch nicht umgesetzten Einsatz umzuwandeln, beispielsweise, um bei der Reformierung von Erdgas ein Synthesegas mit einem Methangehalt von weniger als 20 0,5 Vol-% zu erhalten. Diese zweite Stufe oder Sekundärreformierung wird üblicherweise autotherm durchgeführt, wobei das Synthesegas der ersten Stufe in einer Brennkammer in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff gezündet und dann bei der sich einstellenden hohen Temperatur durch 25 ein Katalysatorbett geführt wird, wobei die Umsetzung des Einsatzes vervollständigt wird.

Obwohl diese Verfahrensweise in großem Umfang praktisch angewendet wird, (beispielsweise wird weltweit der überwiegende Anteil des Ammoniaksynthesegases so erzeugt), haften ihm einige Mängel an, die noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden konnten.

Ein wesentlicher Punkt ist dabei der hohe Energiebedarf 35 für die Dampfreformierung, der durch die Verbrennung von

1 Primärenergieträgern gedeckt werden muß. Diese Primärenergieträger, die häufig ein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzstroms sind, werden zu einem heißen Rauchgas umgesetzt, mit dem die katalysatorgefüllten Reformerrohre 5 beheizt werden und aus dem zwar noch durch Dampferzeugung und Anwärmung von Einsatzströmen weitere Wärme zurückgewonnen wird, das aber dennoch zu einem hohen spezifischen Energieverbrauch des Verfahrens führt und schließlich als Abgas in die Atmosphäre abgegeben wird, statt zu Synthesegas 10 umgesetzt zu werden. Um den hohen Energiebedarf für die Dampfreformierung zu reduzieren, hat man auch schon vorgeschlagen, den Dampfreformer dadurch zu verkleinern, daß man einen Teil des Einsatzstroms direkt in den Sekundärreformer führt (US-PS 3,278,452), oder daß man den 15 Dampfreformierer in zwei getrennte Reaktoren unterteilt, von denen der erste in üblicher Weise und der andere durch das aus dem Sekundärreformer austretende Synthesegas beheizt wird (US-PS'en 4,079,017 und 4,162,290).

20 Diese Vorschläge, die teilweise mit zusätzlichen Reaktoren und damit erhöhten Investitionskosten verbunden sind, lassen zwar den Energiebedarf des Verfahrens absinken, bedürfen aber noch weiterer Verbesserung bzw. Vereinfachung.

25 Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszustalten, daß sowohl der Energiebedarf für den Betrieb als auch die Investitionskosten für die Errichtung einer verfahrensgemäßen Anlage gering sind.

30 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein erster Strom von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der autothermen Reformierung und ein zweiter Strom von Kohlenwasserstoffen in

1 Gegenwart von Wasserdampf der Dampfreformierung unterzogen werden, wobei die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge mindestens teilweise dem Produktgas der autothermen Reformierung entnommen wird.

5

Bei der Erfindung wird im autothermen Reaktor der erste Kohlenwasserstoffstrom in Gegenwart von Sauerstoff und gegebenenfalls von Wasserdampf und/oder Kohlendioxid in eine Brennkammer eingeführt, in der unter Ausbildung einer 10 hohen Temperatur, beispielsweise zwischen 900 und 1500 °C, eine Teilverbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt. Das heiße Gas wird dann durch eine Katalysatorschicht geführt, wobei es unter Ausnutzung seines Wärmeinhalts einer endothermen Reformierungsreaktion unterzogen wird. Das 15 dabei gebildete Synthesegas, das nahezu völlig frei von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen ist, wird bei einer Austrittstemperatur zwischen etwa 850 und 1400 °C aus dem autothermen Reaktor abgezogen und zur Beheizung des parallel betriebenen Dampfreformers, in dem der zweite 20 Kohlenwasserstoffstrom mit Wasserdampf umgesetzt wird, herangezogen.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß bei dieser Verfahrensführung kein 25 Rauchgas anfällt, das zur Beheizung irgendwelcher Reformierstufen benötigt wird. Dadurch wird nicht nur der erhebliche, trotz Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas nicht zu vermeidende Wärmeverlust unterdrückt, sondern es wird auch kein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzes oder 30 eines anderen vergleichbaren Ersatzbrennstoffes für Heizzwecke verbraucht, so daß der Einsatzstrom völlig zu Synthesegas umgesetzt bzw. zusätzlicher Brennstoff eingespart werden kann.

1 Die Beheizung der katalysatorgefüllten Rohre des Dampfre-
formers erfolgt in zweckmäßiger Weise durch unmittelbaren
indirekten Wärmetausch mit dem Produktgas der autothermen
Reformierung, obwohl die Einschaltung eines Zwischenwärme-
trägers nicht auszuschließen ist, insbesondere bei sehr
5 hohen Austrittstemperaturen aus dem autothermen Reformer.

Bei dem Wärmetausch wird das heiße Produktgas vorzugsweise
im Gegenstrom zur Strömungsrichtung, die in den Rohren
10 herrscht, über die Rohraußenwand geführt und kühlt sich
unter Abgabe des für die Dampfreformierung benötigten
Wärmeinhalts ab.

Die thermische Belastbarkeit der Rohre des Dampfreformers
15 hängt wesentlich von der Werkstoffwahl und der Druck-
differenz zwischen Rohrinnenraum und Rohraußenraum ab.
In herkömmlichen Reformern, in denen zwischen dem nahezu
drucklosen Rauchgas und dem Reformereinsatz eine Druck-
differenz von etwa 15 bis 25 bar herrscht, lassen sich
20 deshalb bei Verwendung üblicher Rohrwerkstoffe Austritts-
temperaturen des reformierten Gases von maximal etwa
850 bzw. Rohrwandtemperaturen von maximal etwa 950 °C
erreichen, was zur Folge hat, daß ein Teil des Einsatzes
noch nicht umgesetzt wird. Beispielsweise verbleibt bei
25 der Dampfreformierung von Erdgas bei einem Druck von
25 bar noch ein Rest-Methangehalt im Synthesegas, der
10 bis 20 Vol-% der Gasmenge erreichen kann, wodurch die
Nachschaltung eines Sekundärreformers zur weiteren Um-
setzung bei einem solchen Verfahren meist eine notwendige
30 Maßnahme ist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist dieser Nachteil
weitgehend ausgeschaltet. Die autotherme Reformierung wird
unter einem wesentlich höheren Druck als eine Verbren-
35 nung zur Erzeugung von heißem Rauchgas durchgeführt, bei

1 spielsweise bei Drücken über 40 bar, insbesondere bei Drücken
zwischen 60 und 100 bar. Dabei kann die Druckdifferenz zwischen
dem die Rohre des Dampfreformers beheizenden Produktgas der
autothermen Reformierung und dem in diesen Rohren umzusetzen-
5 den Gas gering gehalten werden, wodurch eine höhere Rohr-
wandtemperatur und damit höhere Reaktionstemperatur bei
der Dampfreformierung eingestellt werden kann, was wiederum
zu einer vollständiger ablaufenden Reformierungsreaktion,
also geringeren Anteilen nicht umgesetzter Kohlenwasser-
10 stoffe im Produktgas, führt. Sofern der Druck des Produkt-
gases der autothermen Reformierung erheblich höher ist als
die üblicherweise bei der Dampfreformierung angewendeten
Drücke von etwa 15 bis 25 bar, kann auch der Druck im Dampf-
reformer höher als üblich gewählt und dem Druck der auto-
15 thermen Reformierung angepaßt werden. Zwar erhöht sich bei
der Dampfreformierung generell der Anteil der nicht umge-
setzten Kohlenwasserstoffe bei einer Druckerhöhung, doch
läßt sich aufgrund der steigenden Reaktionstemperatur die-
ser Effekt mehr als kompensieren, so daß auch in der Dampf-
20 reformierung ein nahezu vollständig umgesetztes Produkt-
gas anfällt. Vorzugsweise werden die Drücke in der
autothermen Reformierung und im Dampfreformer so aufein-
ander eingestellt, daß die Rohre im Dampfreformer nur ge-
ringen Druckbelastungen ausgesetzt sind, da dann die maxi-
25 mal zulässige Rohrwandtemperatur angestrebt werden kann.

Das aus der autothermen Reformierung austretende Produkt-
gas, das Temperaturen zwischen 850 und 1400 °C, insbe-
sondere zwischen 900 und 1300 °C aufweist, wird vorzugs-
30 weise bei einer Temperatur unterhalb von 1100 °C über die
Rohre des Dampfreformers geführt, da übliche Rohrwerk-
stoffe bis zu dieser Temperatur belastbar sind, sofern
sie keinen äußeren Druckbelastungen ausgesetzt sind. Das
erfindungsgemäße Verfahren ist zwar auch bei höheren
35 Temperaturen durchführbar, doch wäre dann der Einsatz von
Spezialwerkstoffen erforderlich.

1 Sofern die Temperatur des Produktgases der autothermen
Reformierung so hoch ist, daß eine direkte Einführung in
den Dampfreformer nicht in Frage kommt, kann beispielsweise
durch Zugabe von kälteren Gasen eine geeignete Temperatur
5 eingestellt werden. Für die Zugabe eignen sich dabei ins-
besondere solche Gase, die bei einer nachfolgenden Auf-
arbeitung des Synthesegases ohnehin zugegeben werden müs-
sen, beispielsweise Stickstoff bei der Herstellung von
Ammoniaksynthesegas oder Wasserdampf, falls eine nach-
10 folgende Konvertierung vorgesehen ist. Eine andere mögli-
che Art der Kühlung dieses Gases auf eine geeignete Ein-
trittstemperatur für den Dampfreformer ist in der Verwen-
dung eines Abhitzekessels, beispielsweise unter Gewinnung
von überhitztem Dampf oder Hochdruckdampf, zu sehen.

15 Wenn die Temperatur des Heizgases für den Dampfreformer
auch nicht über 1100 °C liegen soll, so ist es doch vor-
teilhaft, möglichst nahe an diesen Grenzwert heranzu-
gehen, beispielsweise eine Temperatur zwischen 1000 und
20 1100 °C zu wählen. Die Dampfreformierung lässt sich dann
bei einer Temperatur von etwa 950 bis 1050 °C und damit
bei nahezu vollständigem Umsatz durchführen.

Die Führung des Produktgases der autothermen Reformierung
25 im Gegenstrom zur Strömungsrichtung in den Rohren des
Dampfreformers ist besonders günstig, weil dadurch die
Temperatur innerhalb des Rohres in Strömungsrichtung an-
steigt und am Austrittsende ihren maximalen Wert erreicht,
was im Hinblick auf eine möglichst vollständige Umsetzung
30 erwünscht ist.

Das bei einer Temperatur von beispielsweise 1000 bis
1100 °C in den Dampfreformer eintretende Produktgas kann
beim Überströmen der Rohre bis auf etwa 400 bis 850 °C
35 abgekühlt werden, so daß ein Großteil der im Gas enthalte-

1 nen Wärme direkt und auf hohem Temperaturniveau zur Erzeugung weiteren Synthesegases genutzt wird, ohne daß die Produktion von Überschußdampf zur Nutzung dieser Energie erforderlich wäre.

5

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber üblichen Verfahren ergibt sich aus der Möglichkeit, 10 ein so weitgehend umgesetztes Synthesegas zu erhalten, daß kein Sekundärreformer mehr eingesetzt werden muß. Hierdurch entfällt nicht nur ein Anlagenteil erheblicher Größe, durch den zur Umsetzung des Kohlenwasserstoff-Restgehaltes von maximal etwa 15 bis 20 Vol-% der gesamte aus dem Dampf- 15 reformierer austretende Gasstrom geführt werden mußte, sondern es ergibt sich auch hinsichtlich der Synthesegasausbeute ein Vorteil, da in dieser Verfahrensstufe bisher ein Teil der bei der Primärreformierung gebildeten erwünschten Synthesegaskomponenten, im wesentlichen Wasser- 20 stoff und Kohlenmonoxid, zu weniger erwünschten Komponenten wie Wasser und Kohlendioxid oxidiert werden und damit in der Regel für die weitere Verwendung des Synthesegases als Verlust anzusehen sind. Eine derartige Verlustquelle scheidet dagegen beim erfindungsgemäßen Verfahren völlig 25 aus.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das Produktgas der autothermen Reformierung mit dem Produktgas der Dampfreformierung vermischt, be- 30 vor es die Rohre des Dampfreformers beheizt. Diese Verfahrensvariante, die annähernd den gleichen Druck in beiden Reformerstufen voraussetzt, ist insbesondere hinsichtlich der konstruktiven Ausgestaltung der Ver- fahrensanlage günstig, da getrennte Leitungen zur 35 Führung der beiden Produktströme entfallen können. Das

1 Produktgas der Dampfreformierung kann in einfacher Weise
durch an den Rohraustrittsenden angebrachte Öffnungen,
beispielsweise Siebe, Schlitze oder ähnliche Vorrichtungen,
die das Gas austreten lassen, aber den Katalysator in den
5 Rohren zurückhalten, austreten und im Rohraußenraum un-
mittelbar mit dem Produktgas der autothermen Reformierung
vermischt werden.

Für die Durchführung dieser Ausgestaltung des erfindungs-
10 gemäßen Verfahrens eignet sich vorzugsweise eine besondere
Ausführungsform eines Dampfreformers, der ausgebildet
ist als ein im wesentlichen vertikal angeordneter Reaktor
mit einer in einen Eintrittsbereich des Reaktors führenden
Zuführungsleitung für einen zu reformierenden Einsatzstrom,
15 einem den Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohr-
boden, in dem von Eintrittsbereich wegführende katalysa-
torgefüllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Aus-
trittsöffnungen versehen sind, befestigt sind, ferner
mit einer Austrittsöffnung für reformiertes Gas, die in
20 der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer
Zuführungsleitung von Produktgas aus einem autothermen
Reaktor, die im Bereich der Enden der katalysatorgefüll-
ten Rohre angeordnet ist.

25 Die Bauweise dieses Dampfreformers unterscheidet sich
von üblichen Konstruktionen im wesentlichen dadurch, daß
die Reformerrohre nur einseitig gelagert sein müssen,
wodurch sich wesentliche Vorteile ergeben. Durch die
im wesentlichen freie Anordnung der Rohre, d.h. durch
30 das Fehlen einer eintritts- und austrittsseitigen Lage-
rung der Reformerrohre, entfallen die üblicherweise
auftretenden Probleme bezüglich der thermischen Aus-
dehnung der Rohrwerkstoffe sowie der Zuführung des Ein-
satzmaterials über flexible Leitungen, sogenannte

- 1 Pig-tails. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich bei der erfindungsgemäßen Konstruktion dadurch, daß das Produktgasgemisch im Gegenstrom über die Rohre geführt wird, und dadurch bei Erreichen der Eintrittszone des Reaktors schon
- 5 weitgehend abgekühlt sind, wodurch die thermische Belastung des Rohrbodens verringert wird. Der Innenraum des Reaktorbehälters kann daher im Bereich des Rohrbodens in vielen Fällen schon auf eine feuerfeste Ausmauerung verzichten, während im Bereich hoher Temperaturen
- 10 eine solche feuerfeste Ausmauerung erforderlich ist.

In einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Dampfreformers wird der autotherme Reformer mit in den Reaktorbehälter integriert. Hierbei ist vorgesehen, daß unterhalb eines sich an die Austrittsenden der Dampfreformerrohre anschließenden Mischraums für die Produktgase der beiden Reformierstufen eine Katalysatorzone für die Durchführung der autothermen Reformierung vorgesehen ist, unter der ein Brennraum angeordnet ist, in den Zuführungen für den Einsatz der autothermen Reformierung vorgesehen sind. In einem derartigen Reaktor erfolgt also eine Dampfreformierung eines ersten Einsatzstroms von oben her nach unten bis in einen mittleren Bereich, während die autotherme Reformierung von unten her bis 25 in den mittleren Bereich erfolgt, woraufhin die Produktgase nach Vermischung und Beheizung der Reformerrohre wieder aus dem oberen Bereich des Reaktors abgezogen werden.

1 Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend an-
hand einiger in den Figuren schematisch dargestellter
Ausführungsbeispiele erläutert.

5 Es zeigen:

Figur 1 eine erste Ausführungsform der Erfindung,
Figur 2 eine zweite Ausführungsform der Erfindung und
Figur 3 eine Ausführungsform der Erfindung in Verbindung
mit einer Aufbereitung des erzeugten Synthese-
10 gases.

Bei dem in Figur 1 dargestellten Ausführungsbeispiel
sind ein Reaktor 1 für eine autotherme Reformierung und
ein Reaktor 2 für eine Dampfreformierung parallel zuein-
15 ander angeordnet. Der autotherme Reformer 1 besteht im
wesentlichen aus einem vertikal angeordnetem Reaktorbe-
hälter, der innen mit einer feuerfesten Ausmauerung 3
hüllt, der innen mit einer feuerfesten Ausmauerung 3
verkleidet ist, einem Brennraum 4 und einer Katalysator-
zone 5. Der zu reformierende Einsatzstoff wird über Lei-
20 tung 6 in den Reaktor eingeführt und am Brenner 7, der
über Leitung 8 mit Wasserdampf und Sauerstoff oder Luft
versorgt wird, im Brennraum 4 zu einem heißen Gasgemisch
umgesetzt, das anschließend beim Durchströmen der Kataly-
satorschüttung 5 in Synthesegas umgesetzt wird. Das heiße
25 Gas der autothermen Reformierung wird über eine ebenfalls
feuerfest ausgemauerte Transferleitung 9 in den unteren
Bereich des Dampfreformers 2 eingeleitet.

Der Dampfreformer 2 besteht im wesentlichen aus einem
30 vertikal angeordneten Behälter, dem über Leitung 10
von oben zu reformierender Einsatzstrom zugeführt wird.
Der Eintrittsbereich 11 des Dampfreformers 2 wird be-
grenzt durch einen Rohrboden 12, in dem nach unten hängen-
de, katalysatorgefüllte Rohre 13 befestigt sind. Infolge
35 der nur einseitigen Befestigung der Rohre sind dabei keine

1 besonderen Maßnahmen erforderlich, um thermische Ausdehnungen bei der Inbetriebnahme der Anlage zu kompensieren. Die Rohre 13 sind an ihrem unteren Ende 14 mit Austrittsöffnungen versehen, die zwar das reformierte Gas austreten
5 lassen, die in den Rohren vorliegende Katalysatorschüttung jedoch zurückhält. Unter den Rohren ist ein Raum 15 vorgesehen, in dem sich das aus dem Rohrbündel 13 austretende Synthesegas mit dem über Leitung 9 herangeführten Synthesegas aus der autothermen Reformierung vermischt und dann,
10 begrenzt durch den mit einer feuerfesten Ausmauerung 3 versehenen Reaktormantel, die Rohre 13 des Rohrbündels von unten nach oben umströmt und beheizt. Das sich dabei abkühlende Synthesegas tritt schließlich unterhalb des Rohrbodens 12 über Leitung 16 aus dem Dampfreformer 2
15 aus. Da das Synthesegas beim Überstreichen des Rohrbündels bereits eine erhebliche Temperaturabsenkung erfährt, bevor es in den Bereich des Rohrbodens 12 gelangt, ist eine feuerfeste Auskleidung des Rohrbodens 12 in vielen Fällen nicht erforderlich.

20

Bei der in Figur 2 dargestellten Ausführungsweise der Erfindung sind die Autothermreformierung und die Dampfreformierung in einem gemeinsamen Reaktorbehälter 17 angeordnet. Dabei ist der Reaktormantel des Dampfreformers 2 gemäß Figur 1 nach unten hin verlängert worden, wobei unterhalb des Mischraums 15 die Katalysatorschüttung 5 des autothermen Reformers und darunter der Brennraum 4 mit dem Brenner 7 und den Zuleitungen 6 und 8 angeordnet ist.

30

Das in der Figur 3 dargestellte Ausführungsbeispiel der Erfindung betrifft eine energetisch besonders günstige Art der Gewinnung von Synthesegas mit anschließender Aufbereitung zur Wasserstoffgewinnung. Das Synthesegas wird dabei zunächst in zwei parallel geschalteten Re-

1 formern 1 und 2 nach dem in der Figur 1 dargestellten Ver-
fahren erzeugt und tritt mit einer Temperatur von 800 °C
bei einem Druck von 60 bar aus Leitung 16 aus. Das Gas
besteht zu 41,4 % aus Wasserstoff und enthält daneben
5 12,6 % Kohlenmonoxid, 5,9 % Kohlendioxid, 0,3 % Methan,
0,4 % Stickstoff und 39,4 % Wasserdampf (jeweils Mol-%).
Dieses Gas wird nach Temperaturabsenkung auf 700 °C, was
beispielsweise durch Dampfeinspritzung oder unter Erzeu-
10 gung von Mitteldruckdampf von etwa 300 °C erfolgt, in
einer Expansionsturbine 18 auf 30 bar entspannt, wobei
es sich auf etwa 590 °C abkühlt. Anschließend wird das
Gas im Wärmetauscher 19 auf die Eintrittstemperatur
15 einer Kohlenmonoxidkonvertierung, die zwischen 260 und
320 °C liegt, abgekühlt und in der Konvertierung 20 zu
einem Gas umgesetzt, das zu 53,6 % aus Wasserstoff be-
steht und daneben 0,3 % Kohlenmonoxid, 18,1 % Kohlendi-
oxid, 0,3 % Methan, 0,4 % Stickstoff und 27,3 % Wasser-
dampf (jeweils Mol-%) enthält. Nach Abkühlung im Wärme-
tauscher 21 und Abtrennung von kondensiertem Wasser
20 über Leitung 22 wird aus dem Gas in einer Druckwechsel-
adsorptionsanlage 23 ein reiner Wasserstoffstrom ge-
wonnen, der bei einer Temperatur von 30 °C und einem
Druck von etwa 25 bar in Leitung 24 anfällt und einem
Kompressor 25 zugeleitet wird, in dem es auf den ur-
25 sprünglichen Druck von 60 bar rückverdichtet wird, be-
vor es über Leitung 26 als Produktgas abgezogen wird.
Der Kompressor 25 wird dabei über eine Welle 27 von der
Expansionsturbine 18 angetrieben. Die von der Expansions-
turbine 18 gelieferte Energie ist in der Regel wesent-
30 lich größer als die für die Rückverdichtung erforderli-
che Energie, da das gesamte, über Leitung 16 aus der
Gaserzeugung abgezogene Roh-Synthesegas arbeitsleistend
entspannt wird, während nur ein geringerer Anteil wieder
rückverdichtet werden muß. So fällt beispielsweise bei
35 der beschriebenen Wasserstofferzeugung ein zusätzlicher

1 Leistungsgewinn von etwa 5 MW an, wenn durch das Verfahren der Wasserstoffbedarf für eine Ammoniaksynthese-anlage mit einer Leistung von etwa 1150 Tagenstunden Ammoniak gedeckt werden soll.

5

Es versteht sich von selbst, daß die Synthesegasaufbereitung gemäß Figur 3 auch andere Verfahrensschritte, beispielsweise eine CO_2 -Wäsche, eine Mechanisierung, eine Teilkonvertierung oder andere gebräuchliche Aufbereitungsverfahren, umfassen kann.

Um bei der Abkühlung des Synthesegases im Dampfreformer eine Rußbildung zu vermeiden, sind vorzugsweise Dampfreformer-Austrittstemperaturen des Synthesegases um 15 800 °C anzustreben, beispielsweise 780 °C bei einem unter 60 bar stehenden Synthesegas. Um dies sicherzustellen, ist es erforderlich, den Einsatzstrom für die Dampfreformierung auf eine höhere als die übliche Temperatur vorzuwärmen. Diese zusätzliche Vorwärmung, beispielsweise 20 auf etwa 750 °C statt auf etwa 500 °C kann auf beliebige Weise geschehen. Beispielsweise kann dafür eine externe Vorwärmung in einem befeuerten Erhitzer vorgesehen sein. Sofern für die Befeuerung eines solchen Erhitzers kein anderer Brennstoff eingesetzt werden kann oder soll, kann 25 zu diesem Zweck ein Teilstrom des Einsatzstromes abgezweigt werden. Zur Temperaturerhöhung des Einsatzstroms um etwa 250 °C reicht dabei ein geringer Teilstrom von etwa 1 bis 2 % des Einsatzstroms aus. Dabei kann im Erhitzer gegebenenfalls auch noch Prozeßdampf erzeugt 30 oder überhitzt werden. Eine andere Art der Einsatzvorwärmung auf etwa 750 °C kann darin bestehen, daß ein Teilstrom des Einsatzstroms einem in der Eintrittshaube des Dampfreformers vorgesehenen Brenner zugeführt und verbrannt wird. Das heiße Verbrennungsgas wird dabei 35 direkt dem Einsatzstrom zugemischt. Auch in diesem

1 Fall werden zur Temperaturerhöhung um etwa 250 °C nur
1 bis höchstens 2 % des Einsatzstroms benötigt.

5 Nachfolgend sei das erfindungsgemäße Verfahren anhand ei-
nes Zahlenbeispiels dargestellt. Ausgegangen wird dabei
von einem Erdgasstrom mit folgender Zusammensetzung (in
Mol-%):

	Methan	93,25 %	C ₅₊ -Kohlenwasserstoffe	0,01 %
10	Ethan	3,32 %	Stickstoff	1,95 %
	Propan	0,87 %	Argon	0,4 %
	Butan	0,19 %	Kohlendioxid	0.01 %.

15 Der Schwefelwasserstoffgehalt des Erdgases lag unter
5 ppm. Der Einsatzstrom wird im engen Verhältnis von et-
wa 4 : 1 auf den autothermen und den endothermen Reformer
aufgeteilt. Dem Einsatzstrom in den autothermen Reformer
wird Wasserdampf zugesetzt, bis das Verhältnis Wasser-
dampf : Kohlenwasserstoff 2 beträgt, und Sauerstoff für
20 die teilweise Verbrennung zugegeben. Der Einsatzstrom
in den endothermen Reformer wird mit Wasserdampf versetzt,
bis das Verhältnis Wasserdampf : Kohlenwasserstoff 3,5
beträgt. Das erzeugte Synthesegas hat auf trockener Basis
25 die folgende Zusammensetzung (in Mol-%): Wasserstoff 68,1 %,
Kohlenmonoxid 20,9 %, Kohlendioxid 9,8 %, Methan 0,5 %
und Stickstoff 0,69 %.

19
- Leerseite -

Fig. 1

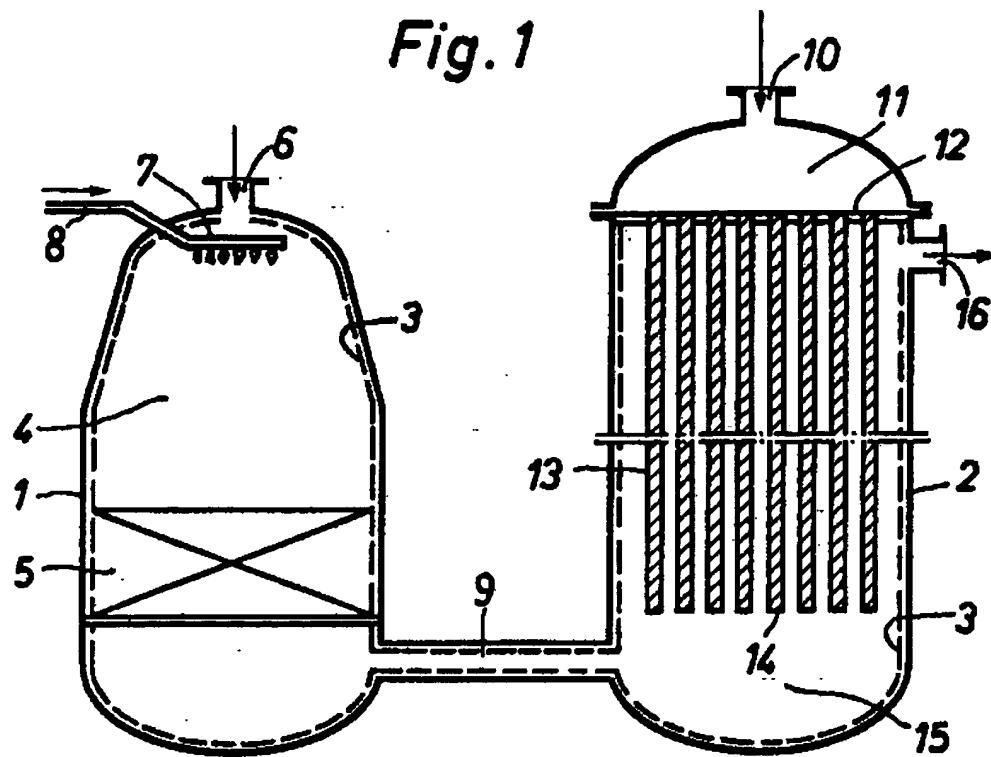
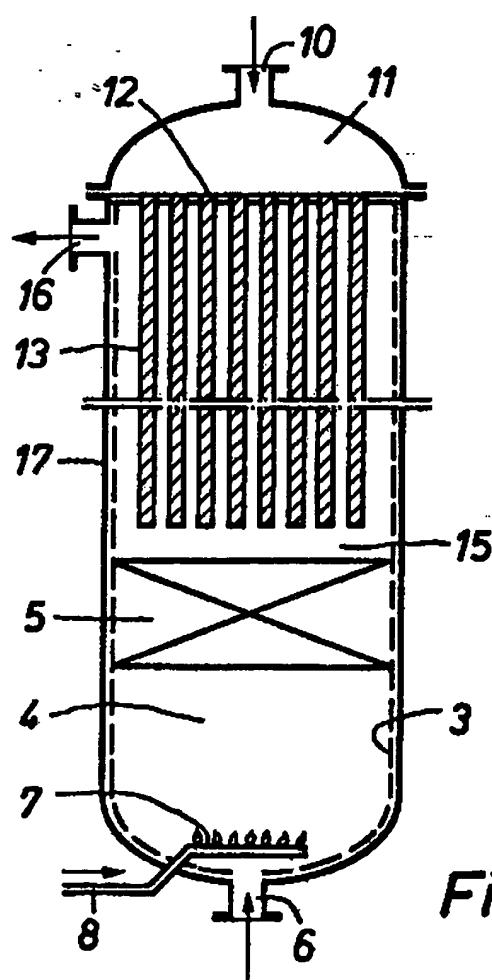


Fig. 2



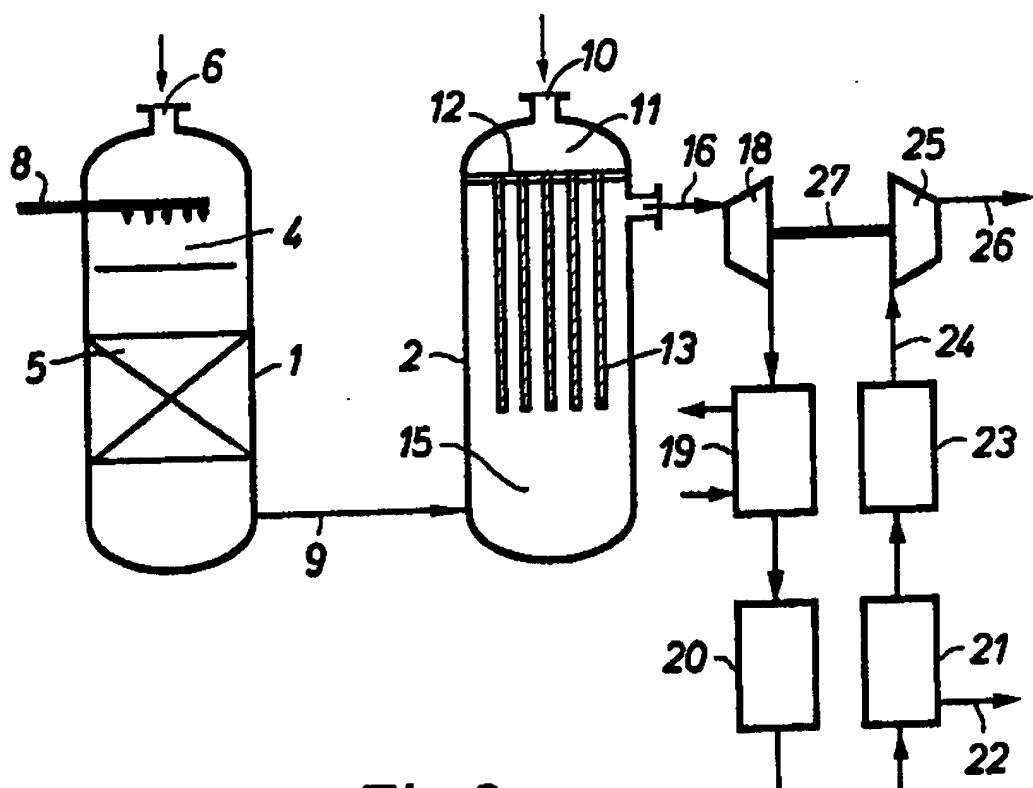


Fig. 3